# MÉTHODES D'ANALYSE DE L'HEXAZINONE DANS L'EAU, ET LE SOL

Québec

# MÉTHODES D'ANALYSE DE L'HEXAZINONE DANS L'EAU ET LE SOL

Guy Mamarbachi, M.Sc., Chimiste
Michel Carmichael, tech. de laboratoire

Service des études environnementales

Gouvernement du Québec
Ministère de l'Énergie et des Ressources
Direction de la Conservation

Québec, Novembre 1987

Gouvernement du Québec
Dépôt légal - 4e trimestre 1987
Bibliothèque nationale du Québec
ISBN 2-550-18286-3
Numéro de publication: 3320

90-04189/

## REMERCIEMENTS

Nous remercions Madame Nicole Nadeau pour son soutien technique.

TABLE DES MATIÈRES

REMERCIEMENTS ..... iii

INTRODUCTION ..... 1

1. DOMAINE D'APPLICATION ..... 2

2. PRINCIPE DES MÉTHODES ..... 2

3. FIABILITÉ ..... 2

3.1 Interférences ..... 2
3.2 Récupération et précision ..... 2
3.3 Limite de détection ..... 2

4. MATÉRIEL ..... 4

4.1 Verrerie ..... 4
4.2 Matériel spécifique ..... 4
4.3 Instruments chromatographiques et accessoires ..... 4

5. RÉACTIFS ..... 5

6. TECHNIQUES ANALYTIQUES ..... 5

6.1 Extraction ..... 5

6.1.1 Eau ..... 5
6.1.2 Sol ..... 6

6.2 Purification ..... 7

6.3 Dosage ..... 7

6.3.1 Conditions opératoires ..... 7
6.3.2 Étalonnage ..... 8

6.4 Calculs et expression des résultats ..... 8
6.5 Contrôle de la qualité ..... 9

RÉFÉRENCES ..... 11

TABLEAU 1: Récupération de l'hexazinone dans l'eau et le sol ..... 3

# INTRODUCTION

Le ministère de l'Énergie et des Ressources (MER) effectue différents travaux de préparation de terrain et d'entretien des plantations dans le cadre de ses programmes de reboisement sur terres publiques. L'hexazinone est un des phytocides utilisés au cours de tels travaux d'aménagement. Le Service des études environnementales du MER a le mandat d'effectuer un suivi environnemental de ces travaux, lequel porte, entre autres, sur la quantification des résidus de pesticides dans divers milieux afin d'étudier leur comportement. Lors de ces projets, le laboratoire de chimie a la responsabilité de mettre au point des méthodes analytiques et d'exécuter les analyses pertinentes.

Le présent document traite des méthodes d'analyse des résidus d'hexazinone dans l'eau et le sol. Ces méthodes sont utilisées par le laboratoire de chimie du Service des études environnementales et pourront, éventuellement, faire l'objet de certaines modifications consécutives à l'emploi de nouvelles techniques.

## 1. DOMAINE D'APPLICATION

Ces méthodes s'appliquent à l'identification et au dosage de l'hexazinone dans l'eau et le sol.

## 2. PRINCIPE DES MÉTHODES

L'hexazinone est extrait de l'eau avec du chloroforme. L'extrait organique est ensuite concentré et dosé par chromatographie en phase gazeuse avec un détecteur spécifique à l'azote et au phosphore.

L'herbicide est extrait du sol avec un mélange d'acétone et de chloroforme par agitation mécanique. L'extrait de sol est concentré à sec puis dilué dans l'eau. La solution aqueuse contenant l'herbicide est lavée à l'hexane puis extraite avec du chloroforme. L'extrait organique est ensuite concentré et dosé de la même façon que précédemment.

## 3. FIABILITÉ

### 3.1 Interférences

Aucune interférence n'a été observée lors du dosage de l'hexazinone dans des échantillons témoins.

### 3.2 Récupération et précision

Les taux de récupération de l'hexazinone obtenus dans l'eau et le sol sont indiqués au tableau 1.

### 3.3 Limite de détection

Les limites de détection sont fixées à 1 µg/ℓ pour l'eau et à 0.01 µg/g pour le sol (poids sec).

TABLEAU 1: RÉCUPÉRATION DE L'HEXAZINONE DANS L'EAU ET LE SOL

| SUBSTRAT | NIVEAU D'ENRICHISSEMENT | NOMBRE DE DÉTERMINATIONS | RÉCUPÉRATION MOYENNE (%) | ÉCART | COEFFICIENT DE VARIATION (%) |
|---|---|---|---|---|---|
| EAU | 10 µg/ℓ | 4 | 97 | 94-100 | 2.8 |
| SOL ORGANIQUE | 1 µg/g | 3 | 89 | 85-95 | 5.9 |
| SOL MINÉRAL | 1 µg/g | 3 | 81 | 78-84 | 3.9 |

# 4. MATÉREL

## 4.1 Verrerie

Toute la verrerie est rincée successivement deux fois à l'acétone et à l'hexane avant son utilisation.

4.1.1 Ballons de 500 mℓ à joint rodé
4.1.2 Erlenmeyers de 500 mℓ à joint rodé
4.1.3 Ampoules à décanter de 250 et de 2 000 mℓ munies d'un robinet en téflon et d'un bouchon à joint rodé
4.1.4 Büchners en verre de 100 mm X 35 mm munis d'un disque en verre fritté et d'un tube à vide
4.1.5 Fioles jaugées de 100 mℓ
4.1.6 Tubes à centrifuger de 5 et de 15 mℓ (gradués) à joint rodé
4.1.7 Pipettes Pasteur
4.1.8 Laine de verre
4.1.9 Entonnoir en verre de 100 mm DI
4.1.10 Cylindres gradués de 50, 100, 250 mℓ

## 4.2 Matériel spécifique

4.2.1 Agitateur mécanique du type "Wrist Action Shaker"
4.2.2 Évaporateur rotatif "Büchi"
4.2.3 Four à haute température

## 4.3 Instruments chromatographiques et accessoires

4.3.1 Chromatographe en phase gazeuse "Hewlett Packard" modèle 5710 A équipé de deux détecteurs spécifiques à l'azote et au phosphore (NPD)
4.3.2 Colonnes en verre de 60 cm X 2 mm (D.I.), imprégnées de 4% OV-101 + 6% OV-210 sur Gas Chrom Q (80-100 mailles) et de 3% OV-17 sur le même support. Avant leur utilisation les colonnes sont conditionnées à 250°C pendant 48 heures, à un débit de 30 mℓ d'hélium par minute. Elles sont ensuite enrichies d'hexazinone

à 225°C par injections successives (une dizaine) de 5 µℓ d'une solution concentrée de 500 ng/µℓ

4.3.3 Enregistreur "Hewlett Packard" modèle 7130 A

## 5. RÉACTIFS

La pureté des solvants doit être vérifiée sur chaque nouveau lot. Ce contrôle s'effectue en concentrant une quantité de solvant, équivalente à celle utilisée pour l'extraction et la purification, à un volume aussi réduit que celui d'un extrait d'échantillon prêt à être dosé. Le solvant concentré est ensuite comparé avec un étalon d'hexazinone par chromatographie en phase gazeuse. Les valeurs obtenues pour les essais à blanc (valeur des pics interférant avec l'hexazinone) devraient être inférieures à celles des limites de détection.

5.1 Acétone, qualité pesticide

5.2 Hexane, qualité pesticide

5.3 Chloroforme, qualité pesticide

5.4 Benzène, qualité pesticide

5.5 Eau déminéralisée

5.6 Sulfate de sodium anhydre granulaire, préalablement chauffé à 700°C pendant une nuit

5.7 Solution saturée de sulfate de sodium

5.8 Solutions étalons. Une solution mère d'hexazinone est préparée dans une fiole jaugée de 100 mℓ en dissolvant 50.0 mg de produit pur dans le benzène. Une solution de travail est préparée par la suite à partir d'une solution intermédiaire (50 ng/µℓ) et renfermant une concentration de 2 ng/µℓ.

## 6. TECHNIQUES ANALYTIQUES

### 6.1 Extraction

#### 6.1.1 Eau

6.1.1.1 Transvaser l'échantillon (1 litre) dans une ampoule à décanter de 2 ℓ. Ajouter au contenu environ 30 mℓ

d'une solution saturée de sulfate de sodium.

6.1.1.2 Rincer la bouteille d'échantillonnage par 150 mℓ de chloroforme et verser le produit de rinçage dans l'ampoule à décanter.

6.1.1.3 Extraire le pesticide en agitant le contenu pendant deux minutes, puis laisser reposer le liquide jusqu'à la séparation des deux phases. Décanter la phase organique dans un ballon de 500 mℓ.

6.1.1.4 Répéter l'extraction en utilisant 50 mℓ de chloroforme.

6.1.1.5 Assécher l'extrait organique (combinaison des deux extractions) par filtration sous vide à travers 100 g de sulfate de sodium dans un büchner. Rincer le desséchant par 2 X 20 mℓ de chloroforme.

6.1.1.6 Concentrer l'extrait à environ 1 mℓ sous pression réduite à l'aide d'un évaporateur rotatif dans un bain d'eau à 38°C. Ajouter une dizaine de mℓ de benzène à l'extrait de chloroforme et concentrer de nouveau à un volume de 2 à 3 mℓ.

6.1.1.7 En se servant d'une pipette pasteur, transférer quantitativement l'extrait concentré dans un tube à centrifuger de 5 mℓ, puis ajuster le volume final à 5 mℓ. Procéder au dosage à la section 6.3.

6.1.2 Sol

6.1.2.1 Peser 20 g d'un homogénat de sol dans un erlenmeyer de 500 mℓ. Du même homogénat, prélever 10 g pour la détermination de l'humidité. Le poids sec du sol est obtenu par chauffage à 105°C pendant 24 heures.

6.1.2.2 Verser 20 mℓ d'acétone dans l'erlenmeyer puis agiter durant 20 minutes à l'aide d'un agitateur mécanique. Ajouter 40 mℓ de chloroforme au contenu et agiter de nouveau durant 20 minutes.

6.1.2.3 Décanter le produit d'extraction sur la laine de verre et le recueillir dans un ballon de 500 mℓ.

6.1.2.4 Répéter l'extraction deux fois successivement en suivant les opérations 6.1.2.2 et 6.1.2.3.

6.1.2.5 Concentrer l'extrait (combinaison des trois extractions) à sec au moyen d'un évaporateur rotatif dans un bain d'eau à 38°C, puis dissoudre les résidus dans 4 mℓ d'acétone. Effectuer la purification à la section 6.2.

## 6.2 Purification

6.2.1 Dans une ampoule à décanter de 250 mℓ, diluer une aliquote de 2 mℓ de l'extrait acétonique dans 150 mℓ d'eau déminéralisée. Ajouter au contenu environ 20 mℓ d'une solution saturée de sulfate de sodium.

6.2.2 Laver la solution aqueuse par 2 X 50 mℓ d'hexane en agitant durant une minute. Rejeter la phase hexanique.

6.2.3 Extraire l'herbicide de la solution aqueuse avec 2 X 25 mℓ de chloroforme en agitant durant deux minutes à chaque extraction.

6.2.4 Assécher l'extrait organique par filtration sous vide à travers 100 g de sulfate de sodium dans un büchner. Rincer le desséchant par 2 X 20 mℓ de chloroforme.

6.2.5 Concentrer l'extrait à sec, puis dissoudre les résidus dans quelques millilitres de benzène. Transférer quantitativement l'extrait concentré dans un tube à centrifuger de 15 mℓ. Procéder au dosage à la section 6.3.

## 6.3 Dosage

L'identification et le dosage sont effectués à l'aide d'un chromatographe en phase gazeuse équipé de deux détecteurs spécifiques à l'azote et au phosphore.

### 6.3.1 Conditions opératoires

- Colonnes: en verre de 60 cm de long et de 2 mm de diamètre intérieur, renfermant 4% OV-101 + 6% OV-210 sur Gas Chrom Q (80-100

mailles) pour identification et 3% OV-17 sur le même support pour confirmation.

- Températures (°C): Four 200; Injecteur 250; Détecteur 300
- Débit des gaz (mℓ/minute): Hélium 30; Air 70; Hydrogène 3
- Volume injecté: 5 µℓ
- Temps de rétention: 11 minutes sur 4% OV-101 + 6% OV-210; 7 minutes sur 3% OV-17
- Sensibilité (hauteur du pic pour 10 ng à l'atténuation 64): 15 cm sur 4% OV-101 + 6% OV-210; 10 cm sur 3% OV-17

6.3.2 Étalonnage

6.3.2.1 Injecter 5 µℓ de la solution étalon d'hexazinone (2 ng/µℓ) dans chaque colonne du chromatographe. Répéter ces injections à plusieurs reprises pour vérifier la reproductibilité de l'instrument.

6.3.2.2 Injecter 5 µℓ d'un extrait d'échantillon puis identifier le composé recherché. Déterminer la concentration du pesticide par comparaison directe de la hauteur du pic de l'échantillon avec celle de l'étalon.

6.4 Calculs et expression des résultats

La concentration de l'hexazinone dans l'échantillon est déterminée de la façon suivante:

$$\text{Eau: } \mu g/\ell = \frac{H_{éch.}}{H_{éta.}} \times P_{éta.} \times \frac{A_{éch.}}{A_{éta.}} \times \frac{1}{V_{inj.}} \times V_{ext.} \times \frac{1}{V_{éch.}}$$

Sol: $\mu g/g = \frac{H_{éch.}}{H_{éta.}} \times P_{éta.} \times \frac{A_{éch.}}{A_{éta.}} \times \frac{1}{V_{inj.}} \times V_{ext.} \times \frac{1}{P_{éch.}}$

où $H_{éch.}$: Hauteur du pic de l'échantillon

$H_{éta.}$: Hauteur du pic de l'étalon

$P_{éta.}$: Poids de l'étalon injecté (ng)

$V_{inj.}$: Volume de l'échantillon injecté (µℓ)

$V_{ext.}$: Volume de l'extrait de l'échantillon (mℓ)

$V_{éch.}$: Volume de l'échantillon utilisé pour l'extraction (ℓ)

$P_{éch.}$: Poids de l'échantillon utilisé pour l'extraction (g)

$A_{éch.}$: Atténuation de l'instrument utilisée lors du dosage de l'échantillon

$A_{éta.}$: Atténuation de l'instrument utilisée lors de l'injection de l'étalon

6.5 Contrôle de la qualité

6.5.1 Vérifier la reproductibilité de l'instrument analytique avant le dosage d'une série d'échantillons. La reproductibilité est jugée bonne si le coefficient de variation n'excède pas 5%. Ce test consiste à injecter plusieurs fois la même quantité d'un étalon dont les hauteurs sont notées par la suite pour en déterminer le coefficient de variation.

6.5.2 Un étalonnage doit être effectué à chaque deux ou trois dosages.

6.5.3 Préparer des étalons frais trimestriellement afin de prévenir un accroissement ou une diminution des concentrations initiales. Les solutions doivent être conservées à -25°C.

6.5.4 Confirmer l'identité du pesticide dans l'échantillon sur la colonne 3% OV-17 du chromatographe en phase gazeuse.

## RÉFÉRENCES

HOLT, F.R., 1981. "Determination of hexazinone and metabolite residues using nitrogen-selective gas chromatography" dans J. Agric. Food Chem., vol. 29, pp. 165-172.

MORIN, R., G. GABOURY, G. MAMARBACHI et R. DOSTIE, 1983. Surveillance des pulvérisations aériennes d'insecticides contre la tordeuse des bourgeons de l'épinette au Québec en 1981: Résidus de fénitrothion et d'aminocarbe dans l'environnement. Gouvernement du Québec, ministère de l'Energie et des Ressources, Service d'entomologie et de pathologie, 70 p.

MORIN, R., G. GABOURY and G. MAMARBACHI, 1986. "Fenitrothion and aminocarb in water and balsam fir foliage following spruce budworm spraying programs in Quebec, 1979 to 1982" dans Bull. Environ. Contam. Toxicol., vol. 36, pp. 622-628.

Gouvernement du Québec
Ministère de l'Énergie et des Ressources
**Service des études environnementales**